

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003.11.27

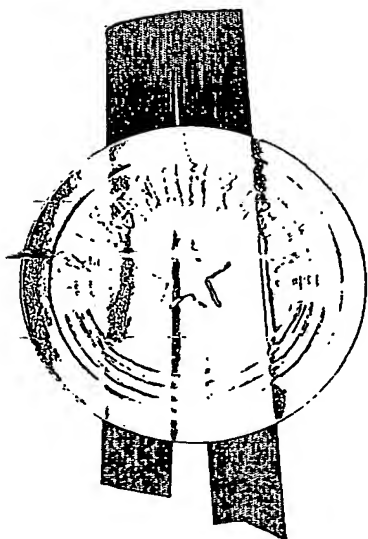
申 请 号： 2003101166877

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 油页岩类物质流化床干馏及脱碳工艺

申 请 人： 王守峰 陈兆然

发明人或设计人： 王守峰、陈兆然、吕子胜、姜殿臣、王更新



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 崇 川

2004 年 12 月 8 日

BEST AVAILABLE COPY

权 利 要 求 书

油页岩类物质流化床干馏及脱碳工艺

1. 一种油页岩类物质流化床干馏及脱碳工艺，将粉状油页岩类物质在流化床反应器内干馏脱油、富氧烧碳，可以得到液态油品、气态烃、固体产品。
2. 根据权利要求 1 所述的粉状油页岩类物质由最少二级粉碎得到，其颗粒直径在 0—1000 微米为宜，最好在 50—800 微米之间。二级粉碎可以是二级机械粉碎和/或一级机械粉碎加上一级气流粉碎或震动粉碎等。
3. 根据权利要求 1 所述的油页岩类物质包括：油页岩、煤、煤矸石、泥煤、泥炭等。根据原料含油率决定是否设置干馏反应器和分馏塔。
4. 根据权利要求 1 所述的流化床反应器可以是提升管反应器、间歇式流化釜反应器、鼓泡式流化床反应器、移动床反应器，最好为提升管反应器。提升管反应器根据原料性质和目的产品不同可以设置 2—4 根，最好为 2 根。提升管反应器顶部设至少二级旋分，最大程度减少烟尘排放。
5. 根据权利要求 1 所述的干馏脱油可以采用高温干气、高温蒸汽作为输送粉状油页岩类物质的介质和加热载体。在干馏反应段可以引入重质页岩油进行热裂化反应。干馏反应器操作温度 400—800℃ 之间。
6. 根据权利要求 1 所述的富氧烧碳指过量热空气烧碳技术，气固比在 1.0—20.0: 1 (v/v) 为宜。

说明书

油页岩类物质流化床干馏及脱碳工艺

技术领域 油页岩类物质流化床干馏及脱碳工艺，本发明属于煤化工领域，涉及一种油页岩流化床干馏和流化床脱碳工艺的研究和开发。

背景技术 油页岩是一种沉积岩，其中含有丰富的有机质使每吨油页岩能产生至少 38 升页岩油，即油页岩中含有 2%—30% 不等的页岩油。近年来世界范围的研究表明，油页岩是一个储量丰富但几乎还未被很好利用的资源。据估计，全世界大约有 30000 亿桶原油储藏在油页岩中，该部分原油又称为页岩油。但只有不到 2000 亿桶能被我们现有的技术所利用。目前，从油页岩中提炼油要比原油贵的多。所以在将来的几十年中，由于开采技术、资金和环境问题，油页岩的提炼还不能完全代替原油在石化燃料市场上的地位。另外，油页岩因产地不同无机物（或称油页岩的母质）含量差异较大，无机物（母质）大部分为硅铝氧化物。脱除有机物和碳后，硅铝含量高而其它杂质含量低的母质可以作为催化剂载体，其它杂质含量高的母质可以作为建筑材料。

油页岩和煤矸石通常是煤的伴生矿，随煤采出后大部分被作为废弃物堆放，堆积的油页岩或煤矸石不仅占用土地，而且容易发生自燃。

褐煤、泥煤、泥炭等也含有较多有机物，经干馏后可以得到煤焦油，煤焦油类似重质石油。煤矸石和油页岩有很多相似之处，但煤矸石中有机物含量很少，碳含量较多。

现有处理油页岩的工业化技术是将油页岩粉碎后作为发电燃料、锅炉燃料，正在研发和已经研发的技术有：固体热载体提取页岩油和气体热载体提取页岩油技术、生产油页岩有机复合肥、生产水泥、烧制建筑砖等技术。固体热载体提取页岩油技术主要缺点是装置磨损严重、开工周期短、能量回收困难。气体热载体提取页岩油技术能耗高、有一定粉尘跑损。世纪 50—60 年代，我国油页岩加工技术开发和应用曾十分活跃，油页岩干馏技术、煤的干馏技术曾进行大量工业试验和试生产。煤的流化干馏技术也曾进行过大量研究。由于石油的发现，油页岩加工几乎被淡忘。

近期由于石油资源危机的出现，寻找新能源的工作异常活跃，太阳能、氢能、风能、潮汐、核能等正在研发之中或部分应用。从油页岩提取页岩油和煤液化技术被认为是最有可能补充和替代石油能源的技术。

专利查询没有发现油页岩流化床干馏和脱碳相似或相近的专利。现有专利多为一步法流化燃烧或循环流化燃烧，也很少涉及到油页岩母质的利用。中国专利申请号为：91102884，名称为：油页岩矿物质的脱除转化工艺；其主要内容是采用强酸强碱对油页岩进行预处理，提高其燃烧性能和化工利用性能，该专利主要缺点是处理过程采用强酸强碱使操作危险性增加，对环境有一定污染，只是一个预处理过程。中国专利申请号为：93102071，名称为：一种从油页岩或其它类似物这样的劣质固体燃料中生产可燃气体的方法；该专利技术采用沸腾床工艺，其主要缺点是将全部页岩油裂解成可燃气体，无法充分回收利用页岩油中的芳烃类物质，无法生产高附加值的芳烃产品或石油化工原料。

为了充分利用页岩油中的芳烃类物质，利用成熟的石油加工技术一流化催化裂化技术对油页岩进行流化干馏和脱碳可以有效利用油页岩中的各种资源。我们发明了油页岩流化床干馏及脱碳工艺技术。

发明内容 本发明的原理是流化床反应原理。粉状油页岩在流化状态下，用高温干气和/或高温蒸汽为热载体和流化介质，将油页岩中所含的页岩油气化，同时干气对油页岩中的有机物还有一定的溶解作用，即流化干馏脱油。分离出页岩油后的粉体在富氧的条件下，用高温空气流化并燃烧油页岩中的碳，即流化脱碳。脱碳反应器产生的高温烟气设置能量回收系统，即烟气轮机和余热锅炉系统。经能量回收后的烟气在经过净化脱出硫氮等化合物后排放。

本发明的关键是油页岩的粉碎技术，油页岩干馏和重质页岩油裂解在同一反应器中同步完成技术，流化床富氧烧碳技术。

本发明的主要优点是：油页岩流化干馏和重质页岩油裂解在同一反应器中同步完成，脱油后的油页岩在另一反应器中完成脱碳。页岩油可以生产高附加值的芳烃产品、化工轻油、燃料气，做到物尽其用。含硫、氮的废气可以通过能量回收并净化后排放，几乎不会造成环境污染，设置能量回收系统后本发明总体热量过剩，可以向外提供能量。油页岩只需进行物理粉碎，无需化学处理。

本发明的工艺流程简述为：大块的油页岩进行物理粉碎，控制粉碎后的粉状粒度分布，其粒度在 0—1000 微米，最好在 50—800 微米之间且呈正态分布。将粉体油页岩送入干馏反应器，用蒸汽和/或干气对粉体油

页岩流化干馏，同时将重质的页岩油送入干馏反应器中，在高温下发生裂解反应。干馏反应器生成的油气冷凝冷却后，分离出气态烃然后分馏成不同馏分；汽柴油馏分经进一步深加工可以生产汽柴油调和组份、化工轻油、燃料油、芳烃产品等，重油馏分可以进一步热裂化生产轻质油也可以直接生产煤沥青。从干馏反应器送出的干馏后油页岩粉体送入脱碳反应器，引入适量热空气进行烧碳反应，彻底除去碳，烟气经热量回收和净化后排放，粉体经冷却后存放，其炭含量小于 0.5% 根据其物化性质不同作为不同的产品。

本发明所述的流化床反应器有提升管反应器、间歇式流化釜反应器、鼓泡式流化床反应器、移动床反应器，最好为提升管反应器。提升管反应器根据原料性质和目的产品不同可以设置 2—4 根，最好为 2 根。提升管反应器顶部设三级旋分，最大程度减少烟尘排放。

本发明所述的油页岩粉碎包括大块破碎和粉碎，大块的油页岩采用破碎机械破碎成粒径小于 5 厘米的碎料，最好破碎成小于 3 厘米的碎料。这些碎料采用雷蒙磨、气流粉碎机、气流磨等精粉机械粉碎成 50—300 微米的粉状。本发明可以用来加工煤矸石等含碳固体。当加工含油煤时，工艺流程和加工油页岩时相同，脱油脱碳后的固体物质根据化学组成不同进行综合利用。当加工煤矸石时，可以不设脱油反应器。

本发明所述的流化床反应器反应条件为：操作压力 0.1—0.2Mpa，操作温度 400—800℃，气固比 1.0—20.0: 1 (v/v)。

本发明所述的重质页岩油包括大于 350℃ 的页岩油馏分，350—500℃ 馏分和/或其间的一段馏分等。重质页岩油可以进入干馏反应器热裂化，也可以生产煤沥青、防腐涂料、烧制瓷器的燃料等。

本专利原理图如附图 1 所示。

附图说明 图 1 符号说明：

1—块状油页岩， 2—二级粉碎机， 3—粉状油页岩， 4—干馏反应器， 5—油气，
6—高温干气， 7—重质页岩油， 8—脱油后页岩油， 9—烟气， 10—脱碳反应器，
11—高温空气， 12—脱油脱碳后油页岩， 13—分馏塔， 14—塔顶气， 15—汽油馏分，
16—柴油馏分， 17—煤沥青， 18—排出干气， 19—液化气， 20—气体分离罐，
21—凝析油。

以下结合工艺流程图 1 进行详细说明。

块状油页岩 1 经二级粉碎机 2 粉碎成粉状油页岩 3 并输送到干馏反应器 4，高温干气 6 和重质页岩油 7 从底部进入干馏反应器 4 并在其中分别进行干馏脱油和热裂化反应；脱油后的油页岩 8 送入脱碳反应器 10，高温空气 11 从底部进入脱碳反应器 10，在流化状态下将油页岩上残留的碳彻底燃烧，烟气 9 从顶部排出，经热回收和净化后放空，脱油脱碳后油页岩 12 从上部排出经冷却后储存。干馏反应器顶部排出的油气 5 经冷凝冷却后送入分馏塔 13，在分馏塔 13 中分馏成塔顶气 14、汽油馏分 15、柴油馏分 16、重质页岩油 7、煤沥青 17。分馏塔顶气 14 在气体分离罐中分成干气 6、排出干气 18、液化气 19、凝析油 21。

以下结合实施例进一步说明。

具体实施方式 实施例

某地油页岩含油率 10%，高龄土（主要为氧化铝氧化硅）总含量达 85%，碳含量 5%。由于油页岩母质基本上是品位较高的高龄土，采用本专利技术经脱油脱碳后生产高品质高龄土产品，同时得到部分化工轻油、柴油调和组份、液化气、煤沥青、少量芳烃产品。

工艺流程为两个提升管流化床反应器，一个为干馏反应器，另一个为脱碳反应器。大于 400℃ 重质页岩油进入干馏反应器热裂化。提升管顶部设沉降器，沉降器内设两级旋分，烟气进入热量回收部分之前设第三级旋分。

工艺条件如下：

1) 干馏反应器

反应压力 0.15Mpa，反应温度 500℃，气固比 4.0: 1 (v/v)

2) 脱碳反应器

反应压力 0.15Mpa，反应温度 680℃，气固比 4.0: 1 (v/v)

3) 粉碎部分

采用辊式破碎机将油页岩破碎成直径小于 3 厘米的碎块，再用高压磨粉机粉碎成 50—400 微米的粉状。

4) 分馏

采用常减压流程。

首先将油页岩经二级粉碎成为 50—400 微米的粉状，采用干气将粉状油页岩输送到干馏反应器中，在上述的工艺条件下将油页岩中的油干馏气化，同时将重质页岩油热裂化。脱油后的油页岩采用蒸汽送入脱碳提

升管反应器中，在上述工艺条件下彻底燃烧碳，冷却后作为高龄土产品（炭含量 0.2%），烧碳烟气采用烟机回收热量，再经过饱和熟石灰水洗涤后排放。干馏反应器顶部油气经冷凝冷却后送入分馏塔分馏切割，产品分布为：干气和液化气 20%，65—180℃化工轻油 40%，180—350℃柴油调和组份 20%，大于 350℃重质页岩油 20%，其中 10% 的大于 350℃重质页岩油进入干馏反应器热裂化，剩余部分作为煤沥青产品。

经本专利技术加工后，最终产品有：优质高龄土、液化气、化工轻油、柴油调和组份、少量煤沥青。

与现有流化燃烧法相比，产品种类多，油页岩母质可以很好利用，提升管工艺操作弹性大，烟尘排放量小。

说明书附图

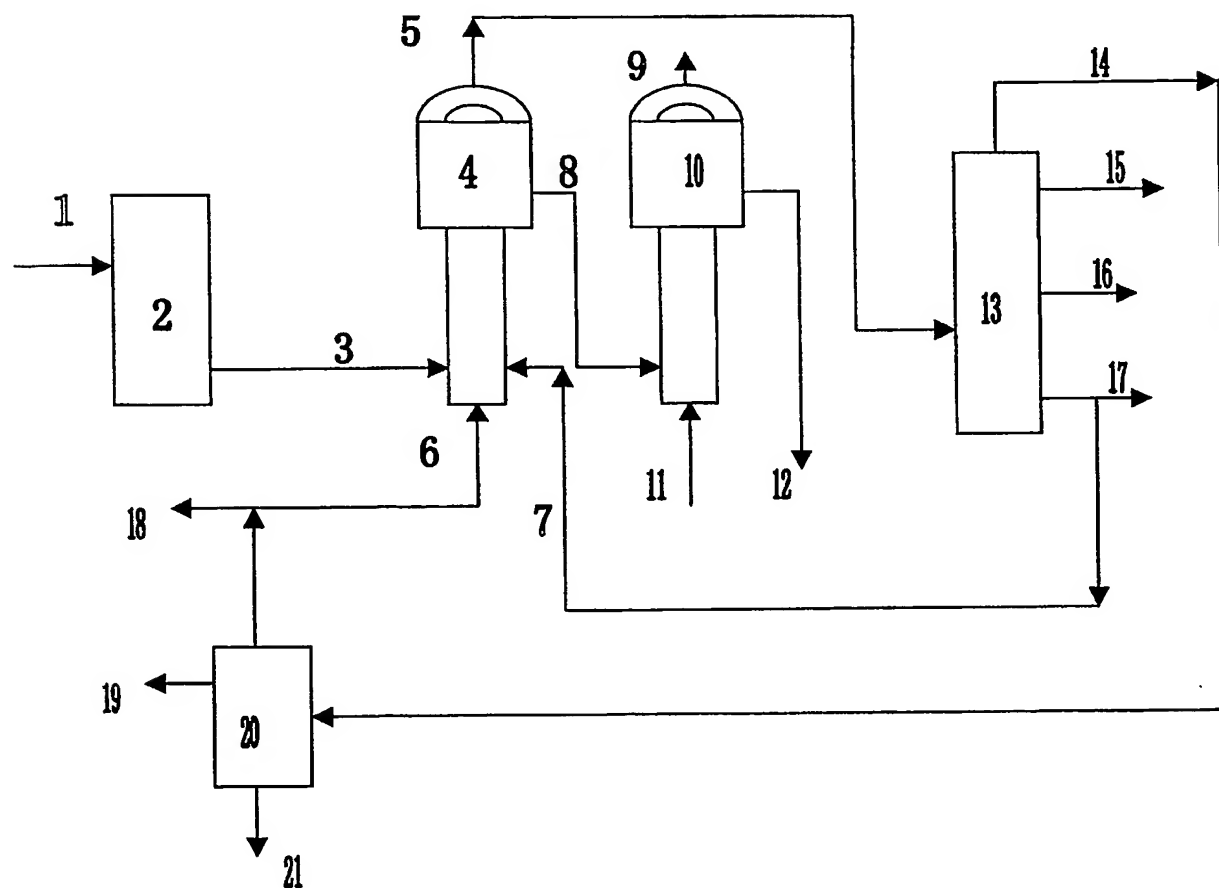


图 1 油页岩流化床脱油脱碳工艺流程简图

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/CN04/001361

International filing date: 26 November 2004 (26.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CN
Number: 200310116687.7
Filing date: 27 November 2003 (27.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 26 January 2005 (26.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse